

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESEN (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/073857 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 59/20**,
37/42, 37/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/00384

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Februar 2003 (11.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 09 600.7 5. März 2002 (05.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SPIESS-URANIA CHEMICALS GMBH**
[DE/DE]; Heidenkampsweg 77, 20097 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRANKE, Friedrich**
[DE/DE]; Bitzenstrasse 22 a, 67269 Grünstadt (DE).
GOEBEL, Gerhard [DE/DE]; Ochsenmagdskamp 24,
25524 Itzehoe (DE). **PLOSS, Hartmut** [DE/DE]; Sierich-
strasse 88, 22301 Hamburg (DE).

(74) Anwalt: **KLICKOW, Hans-Henning**; Jessenstrasse 4,
22767 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

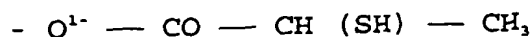
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

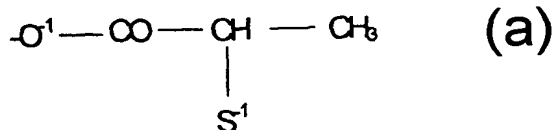
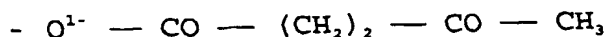
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIOLOGICALLY ACTIVE COPPER-ORGANIC AGENTS

(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH AKTIVE KUPFERORGANISCHE MITTEL



oder die Form



(57) Abstract: In a fungicidal and bactericidal composition comprising an organic copper salt, the compounds are either of general formula $Cu^{2+} \cdot 2R^-$ with a ratio 1: 2 between the copper portion and the organic radical, whereby this radical has either the form $O^{1-} - CO - CH (SH) - CH_3$ or the form $O^{1-} - CO (CH_2)_2 - CO - CH_3$ or the compounds are of general formula $Cu^{2+} \cdot R^{2-}$ with a ratio 1: 1 between the copper and the organic radical; in this case, the radical has the form (a). The copper-organic composition exists as chelate or as a complex, whereby the copper ions are spatially shielded so that, in a slow release process, they are transferred to plants to be treated.

(57) Zusammenfassung: Bei einer fungiziden und bakteri-
ziden Zusammensetzung mit einem organischen Kupfersalz

weisen die Verbindungen entweder die allgemeine Formel $Cu^{2+} \cdot 2R^-$ mit dem Verhältnis 1:2 zwischen dem Kupferanteil und dem organischen Rest auf, wobei dieser Rest entweder die Form $- O^{1-} \cdot CO \cdot CH (SH) \cdot CH_3$ oder die Form $- O^{1-} \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ besitzt, oder aber sie weisen die allgemeine Formel $Cu^{2+} \cdot R^{2-}$ mit dem Verhältnis 1:1 zwischen dem Kupfer und dem organischen Rest auf; in diesem Fall besitzt der Rest die Form (a). Die kupferorganische Zusammensetzung liegt dabei als Chelat bzw. als Komplex vor, wodurch die Kupferionen räumlich derart abschirmt werden, daß sie in einem Slow-Release-Prozeß an die zu behandelnden Pflanzen abgegeben werden.

WO 03/073857 A2

Biologisch aktive kupferorganische Mittel

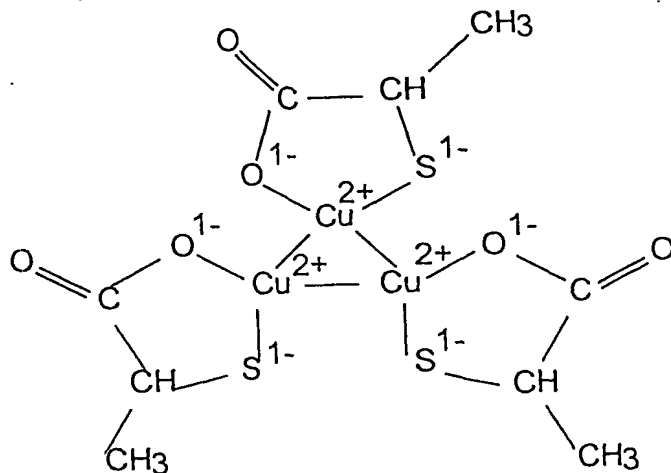
Die Erfindung betrifft eine fungizide und bakterizide Zusammensetzung mit einem organischen Kupfersalz. Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Zusammensetzung.

Es ist bekannt, daß anorganische Kupferverbindungen, wie Kupfersulfat, Kupferhydroxyd, Kupferoxychlorid oder Kupfercarbonat, fungizide und/oder bakterizide Wirkung besitzen. Diese Produkte erreichen ihre Wirksamkeit durch die Abgabe von löslichem Kupfer in Form von Kupferionen. Um dabei eine ausreichende Wirkung zu erzielen, müssen Fungizide und Bakterizide auf der Basis anorganischer Kupfersalze in relativ hohen Konzentrationen und mit hohen Aufwandmengen pro Hektar eingesetzt werden. Deshalb ist bereits vorgeschlagen worden, komplex gebundenes Kupfer, das auf Grund seiner Lipidlöslichkeit eine höhere biologische Wirksamkeit besitzt

...

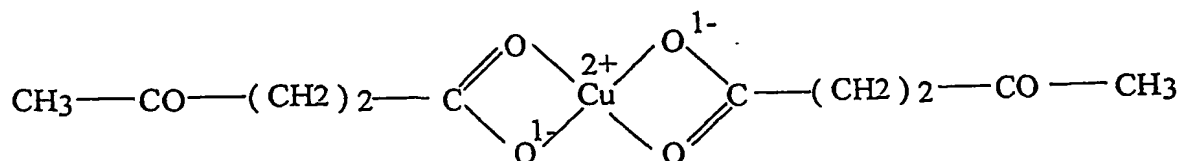
als Kupferionen in anorganischen Salzen, für derartige Zwecke einzusetzen. So ist in der DE 43 38 923 C2 die Verwendung von Kupfer-(II)-methionat beschrieben, das als Fungizid im Weinbau eingesetzt wird. Darüber hinaus ist in der EP 0 364 529 B1 eine fungizide und bakterizide Zusammensetzung der eingangs genannten Art beschrieben, die gegen Pflanzenkrankheiten einsetzbar ist und die ein von einer Tallsäure abgeleitetes organisches Kupfersalz enthält. Weitere Zusammensetzungen mit fungiziden Eigenschaften sind auf der Basis von Kupferoctanoat, Kupferzeolith, Kupfersulfonat und Kupferchinolat bekannt geworden. Ein Problem besteht jedoch darin, daß diese bekannten Produkte keine wesentliche Reduzierung der Kupferaufwandmenge pro Hektar bei gleichzeitig zufriedenstellender Wirksamkeit ermöglichen, so daß jede Wirkungserhöhung zu Lasten der Pflanzenverträglichkeit geht.

Kupfer(II)-thiolactat der Formel



besitzt eine optimale räumliche Struktur als triangularer Komplex. (Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1975, 11(3), 195-9). Die magnetischen Messungen zeigen trinucleare Kern-Wechselwirkungen, wobei die Werte mit den Bindungslängen des metallischen Kupfers übereinstimmen. Das dimere Kupfer(II)-lävulinat der Formel

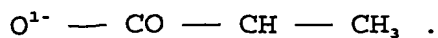
...



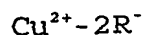
hat eine dimere Komplex-Struktur wie Kupfer(II)-acetat. Messungen zeigen, daß das Lävulinat-Ion keine Strukturformationen zur Chelat-Struktur besitzt (Inorg.Chem, 1967, 6(11), 2111-13).

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Zusammensetzung der eingangs genannten Art bereitzustellen, die mit einer möglichst geringen Kupferkonzentration eine wesentlich verbesserte fungizide und bakterizide Wirkung erzielt und die darüber hinaus eine hohe Verträglichkeit für Kulturpflanzen aufweist. Weiterhin soll durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Zusammensetzung bereitgestellt werden.

Die Erfindung löst die erste Aufgabe, indem sie vorsieht, daß bei einer derartigen Zusammensetzung das Verhältnis zwischen dem Kupferanteil und dem Anteil des organischen Restes zwischen 1:1 und 1:2 beträgt und daß der organische Rest eine Gruppe aufweist, die die folgende Struktur enthält:

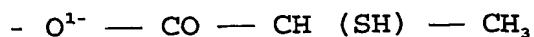


Die Kupfersalze nach der Erfindung weisen dabei entweder die allgemeine Formel



...

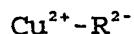
mit dem Verhältnis 1:2 zwischen dem Kupferanteil und dem organischen Rest auf, wobei dieser Rest entweder die Form



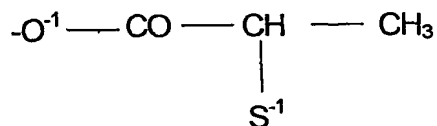
oder die Form



besitzt, oder aber sie weisen die allgemeine Formel



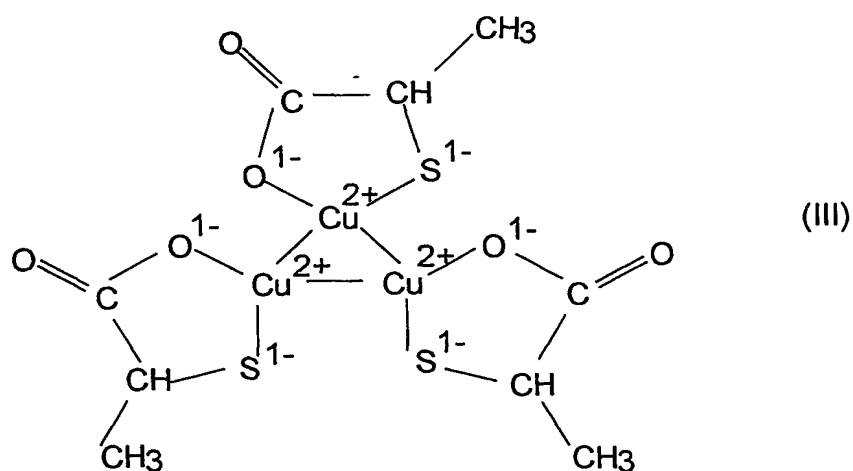
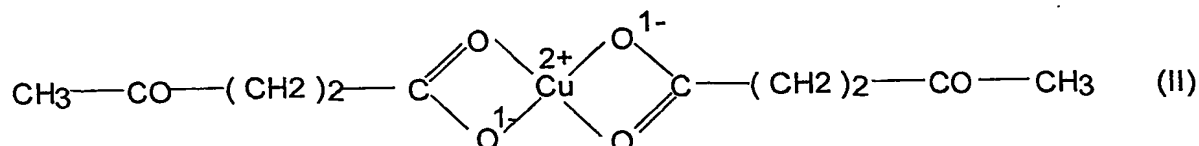
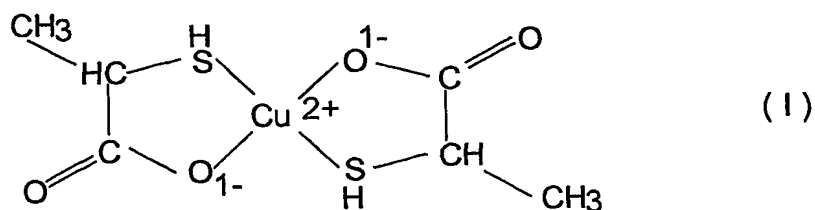
mit dem Verhältnis 1:1 zwischen dem Kupfer und dem organischen Rest auf; in diesem Fall besitzt der Rest die Form



Die kupferorganischen Produkte gemäß der Erfindung liegen dabei als Chelate bzw. als Komplexe vor. Dadurch werden in der organischen Kupferverbindung nach der Erfindung die Kupferionen räumlich derart abschirmt, daß sie in einem Slow-Release-Prozeß und damit unter optimaler Ausnutzung ihrer Wirksamkeit an die zu behandelnden Pflanzen abgegeben werden, so daß die für die Erzielung einer phytopathogenen Wirkung erforderliche Kupferkonzentration auf ein Minimum reduziert werden kann.

Die räumliche Struktur der erfindungsgemäßen Kupferverbindungen besitzt dabei vorzugsweise eine der folgenden Formen:

...



Die Wirkstoffe und die erfindungsgemäß daraus hergestellten Mittel weisen unter anderem eine sehr gute Schutzwirkung gegen falschen Mehltau (*Plasmopara viticola*) sowie gegen die Kraut- und Knollenfäule (*Phytophthora infestans*) auf, wobei für das Erreichen dieser hervorragenden Wirkung eine gegenüber herkömmlichen Kupferfungiziden wesentlich geringere Aufwandmenge pro Hektar erforderlich ist. Die biologische Aktivität der erfindungsgemäßen Kupfersalze ist gegenüber den herkömmlichen Kupferfungiziden so weit erhöht, daß eine erhebliche Reduzierung der eingesetzten Kupferkonzentration möglich ist. Dadurch kann der Kupfereintrag in die Umwelt in die Nähe des für die Bekämpfung der Phytopathoge-

...

ne tatsächlich notwendigen Kupferbedarfs abgesenkt werden, so daß praktisch keine Umweltbelastung mehr auftritt. Zugleich besitzt die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine sehr gute Kulturpflanzenverträglichkeit.

In Lösung der weiteren Aufgabe erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung durch die Umsetzung von Kupfersalzen, wie Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-chlorid, Kupfercarbonat (basisch), Kupferoxychlorid oder Kupfer(II)-hydroxid mit Thiomilchsäure oder Lävulinsäure. Die so erhaltenen Kupfersalze liegen dabei als Chelatkomplexe vor.

Die Umsetzung der anorganischen Kupfersalze mit den Carbon-säuren kann in Lösungsmitteln wie Wasser, Aceton oder Alkohol, vorzugsweise Wasser, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur kann dabei zwischen 20 °C und 80 °C liegen, vorzugsweise bei 70 °C. Die Abtrennung der Wirkstoffe erfolgt durch Abfiltrieren oder Abzentrifugieren, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 80 bis 110 °C.

Die Wirkstoffe werden mit geeigneten Trägerstoffen und/oder Verdünnungsmitteln und oberflächenaktiven Substanzen sowie gegebenenfalls Hilfsstoffen nach bekannten Methoden zu Stäubemitteln, Spritzpulvern, Granulaten, emulgierbaren Konzentraten oder Lösungen formuliert und durch Stäuben, Sprühen, Streuen oder Gießen zur Anwendung gebracht.

Die fungiziden Zusammensetzungen gemäß der Erfindung weisen je nach Verwendungszweck einen Wirkstoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-% oder einen Kupfergehalt von 5 bis 30 Gew.-% auf. Die Aufwandmengen an Kupfer liegen aufgrund der sehr guten Wirkung der Mittel bei bis etwa 20 g pro Hektar Kupfer und damit wesentlich niedriger als bei den bisher für diesen Zweck eingesetzten Mitteln.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden, wobei diese Beispiele keinerlei einschränkenden Charakter besitzen.

Beispiel 1: Herstellung von Kupfer(II)-thiolactat

106,14 g (1 Mol) Thiomilchsäure werden in 120 ml Wasser gelöst. Dazu werden 124,84 g (0,5 Mol) Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, gelöst in 600 ml Wasser, bei Raumtemperatur (20-25 °C) über drei Stunden zugetropft. Danach wird die Lösung für weitere drei Stunden auf 80 °C erwärmt. Der sich bildende gelbe Niederschlag verfärbt sich bei Ende der Zugabe grün-grau. Das Produkt wird über eine Porzellan-Nutsche abfiltriert, mit ca. 1000 ml Wasser gewaschen und bei 110 °C getrocknet. Das so erhaltene Produkt weist eine dunkelgrüne Färbung auf und besitzt einen Kupfergehalt von 26,8 Gew.-%.

Beispiel 2: Herstellung von Kupfer(II)-thiolactat

106,14 g (1 Mol) Thiomilchsäure werden in 120 ml Aceton gelöst; dazu werden 124,84 g (0,5 Mol) Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat in fester Form zugegeben. Danach wird über drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Produkt wird wieder über eine Porzellan-Nutsche abfiltriert und in diesem Fall bei Raumtemperatur getrocknet. Es erfolgt eine Verfärbung von Gelb nach Schwarz. Der Kupfergehalt beträgt 38,0 Gew.-%.

Beispiel 3: Herstellung von Kupfer(II)-lävulinat

39 g (0,334 Mol) Lävulinsäure werden in 200 ml Wasser gelöst und zu dieser Lösung werden unter Rühren 18,49 g

...

(0,084 Mol) basisches Kupfer(II)-carbonat langsam und unter CO₂-Entwicklung zugegeben. Die Lösung wird für vier Stunden auf 80 °C erwärmt und nach dem Abkühlen vom Rückstand abfiltriert. Anschließend wird die Lösung in einem Rotationsverdampfer zum Trocknen eingeeengt und der Rückstand wird bei 80°C getrocknet. Das Molekulargewicht der Verbindung mit der Summenformel C₁₀H₁₄O₆Cu beträgt 293,72 g, der Kupfergehalt 20,4 Gew.-%.

Beispiel 4:

A. Herstellung einer Pulverformulierung von Kupfer(II)-thiolactat

90 Gewichtsteile Kupferthiolactat-Wirkstoff werden mit 3 Gewichtsteilen Galoryl DT 111, 4 Gewichtsteilen Supragil WP und 3 Gewichtsteilen Morwet D 425 gemischt und auf eine Kornfeinheit von im wesentlichen unter 71 µm fein gemahlen. Diese Zubereitung wird in Wasser suspendiert. Die Suspension wird anschließend mit Wasser auf die erforderliche Konzentration verdünnt und im Spritzverfahren zur Anwendung gebracht.

B. Herstellung einer Formulierung von Kupfer(II)-lävulinat

29,3 Gewichtsteile Kupfer(II)-lävulinat, 20,8 Gewichtsteile Äthanol, 1,4 Gewichtsteile Marlophen 9,5 NP und 48,5 Gewichtsteile Wasser werden bei Raumtemperatur gemischt. Diese Zubereitung wird mit Wasser auf die erforderliche Konzentration verdünnt und im Spritzverfahren zur Anwendung gebracht.

Beispiel 5: Fungizide Wirkung gegen Plasmopara viticola

...

Die fungizide Wirkung gegen *Plasmopara viticola* wurde im Gewächshaus an Pflanzen (Weinreben der Sorte Müller Thurgau) mit vier Wiederholungen im Pflanzenstadium mit 10 bis 12 Blättern geprüft. Dazu wurden die Pflanzen vor der Infektion bei 20/18°C tropfnaß gespritzt. Die Infektion erfolgte 24 Stunden nach der Spritzung. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

...

Tabelle 1

Mittel	Cu- Gehalt Gew.-%	Aufwandmenge g/hl		Befall In %	Pflanzen- stadium
		Kupfer	Produkt		
Kontrolle	-	-	-	67,5	10-12
				68,8	12-15
Funguran-OH 300 SC (Formulierung)	21,3	30	140,8	7,8	10-12
				7,0	12-15
Kupfer(II)-thiolactat (Formulierung)	24,1	20	83,0	0,0	10-12
		10	41,5	0,0	
		5	20,7	0,5	
		3	12,4	2,3	
		2	8,3	4,0	
		1	4,1	6,3	

Tabelle 2

Mittel	Cu- Gehalt Gew.-%	Aufwandmenge g/hl		Befall In %	Pflanzen- stadium
		Kupfer	Produkt		
Kontrolle	-	-	-	67,5	10-12
				68,8	12-15
Funguran-OH 300 SC (Formulierung)	21,3	30	140,8	7,8	10-12
				7,0	12-15
Kupfer(II)-lävulinat (Formulierung)	5,4	20	407,4	0,0	10-12
		10	203,7	0,0	
		5	101,9	0,8	
		3	61,1	2,0	
		2	40,7	4,8	
		1	20,4	6,5	

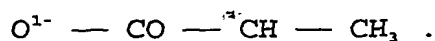
Beispiel 6: Fungizide Wirkung gegen Phythophthora infestans

Die fungizide Wirkung gegen Phythophthora infestans wurde im Gewächshaus an Pflanzen (Kartoffeln der Sorte Hansa) mit sechs Wiederholungen im Pflanzenstadium von 4 - 6 Blättern geprüft. Dazu wurden die Pflanzen vor der Infektion bei 20/15°C tropfnaß gespritzt. Die Infektion erfolgte 24 Stunden nach der Spritzung. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

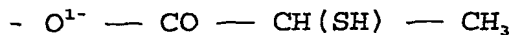
Mittel	Cu-Gehalt Gew.-%	Aufwandmenge g/ha		Befall In %	Pflanzen- stadium
		Kupfer	Produkt		
Kontrolle	-	-	-	96,7	4-6
Funguran-OH 300 SC (Formulierung)	21,3	750	3520,0	7,3	4-6
Kupfer(II)-thiolactat (Formulierung)	24,1	100	414,9	5,0	4-6
		50	207,5	8,3	
		25	103,7	17,8	
		12,5	51,9	70	
Kupfer(II)-lävulinat (Formulierung)	5,4	100	2037,0	6,0	4-6
		50	1018,5	11,3	
		25	509,3	32,5	
		12,5	254,6	64,2	

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Fungizide und bakterizide Zusammensetzung mit einem organischen Kupfersalz, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen dem Kupferanteil und dem Anteil des organischen Restes zwischen 1:1 und 1:2 beträgt und daß der organische Rest eine Gruppe aufweist, die die folgende Struktur enthält:



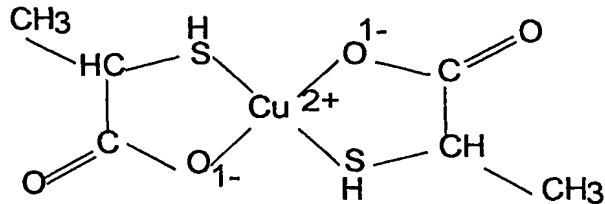
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung die allgemeine Formel $\text{Cu}^{2+} \cdot 2\text{R}^-$ aufweist, wobei das Verhältnis zwischen dem Kupferanteil und dem Anteil des organischen Restes 1:2 beträgt, und daß der organische Rest aus der Gruppe



besteht.

...

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung die Struktur



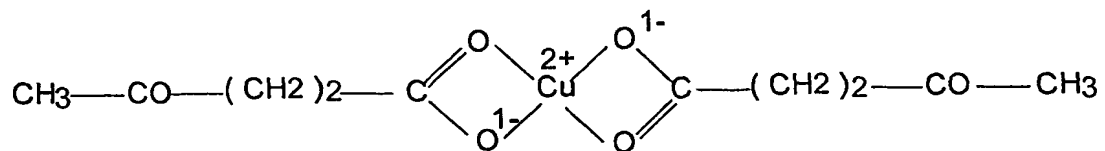
aufweist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung die allgemeine Formel $\text{Cu}^{2+} \cdot 2\text{R}^-$ aufweist, wobei das Verhältnis zwischen dem Kupferanteil und dem Anteil des organischen Restes 1:2 beträgt, und daß der organische Rest aus der Gruppe



besteht.

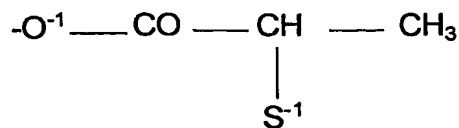
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung die Struktur



aufweist.

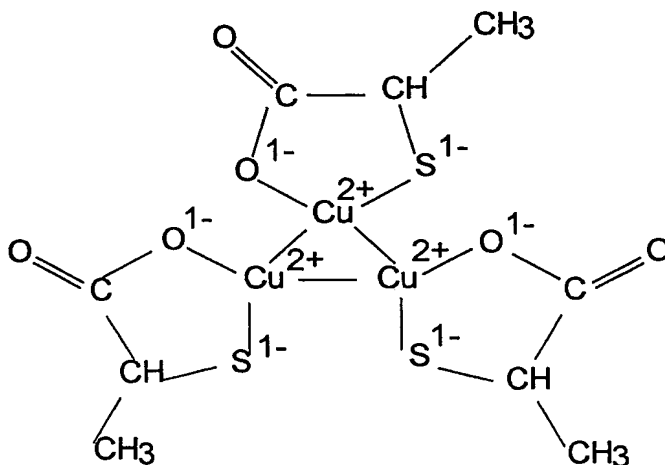
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung die allgemeine Formel $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{R}^{2-}$ aufweist, wobei das Verhältnis zwischen dem Kupferanteil und dem Anteil des organischen Restes 1:1 beträgt, und daß der organische Rest die Gruppe

...



enthält.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung die Struktur



aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Umsetzung anorganischer Kupfersalze mit einer Carbonsäure erfolgt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Thiomilchsäure erfolgt und daß die so erhaltenen Kupfersalze als Chelatkomplexe vorliegen.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Lävulinsäure erfolgt und daß die so erhaltenen Kupfersalze als Chelatkomplexe vorliegen.

...

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupfersalze als Kupfer(II)-sulfat; Kupfer(II)-chlorid, Kupfercarbonat (basisch), Kupferoxychlorid oder Kupfer(II)-hydroxid vorliegen.